

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-174917

(43)Date of publication of application : 19.07.1988

(51)Int.Cl.

A61K 7/13

(21)Application number : 62-005836

(71)Applicant : SUNSTAR INC

(22)Date of filing : 12.01.1987

(72)Inventor : FUKUMASU AKIO

OKU MASAKO

EDAHARA MASASHI

(54) HAIR DYE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a hair dye consisting of a 1st liquid containing a compound giving a specific ion and a hair dye and a 2nd liquid containing hydrogen peroxide, giving a pH falling within a specific range when both liquids are mixed with each other, having low irritation, effective in suppressing the damage of hair and capable of dyeing hair in a short time.

CONSTITUTION: The objective hair dye is composed of a 1st liquid containing a compound dissociating in water to form HCO_3^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , HSO_4^- , HSi_3^- or HBO_4^- and a hair dye such as oxidation dye, direct dye, etc., as essential components and a 2nd liquid containing hydrogen peroxide as an essential component. The hair dye is compounded with a proper amount of a pH-modifier to give pH 4W8, preferably pH 6W8 when both liquids are mixed with each other. The amounts of the ion-forming compound and the hair dye are preferably 1W20wt.% and 0.001W10% based on the whole 1st liquid and the amount of hydrogen peroxide is preferably 1W6% of the 2nd liquid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-59490

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)6月28日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 6 1 K 7/13

発明の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願昭62-5836

(22) 出願日 昭和62年(1987)1月12日

(65) 公開番号 特開昭63-174917

(43) 公開日 昭和63年(1988)7月19日

(71) 出願人 999999999

サンスター株式会社

大阪府高槻市朝日町3番1号

(72) 発明者 福増 章夫

滋賀県大津市日吉台3-11-6

(72) 発明者 奥 昌子

大阪府高槻市東五百住町2-37-7

(72) 発明者 枝原 将師

大阪府大阪市西淀川区姫島2-17-24

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

審査官 内藤 伸一

(54) 【発明の名称】 染毛剤

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水中で解離して HCO_3^- 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 HSO_4^- 、 HSiO_3^- または HBO_3^- を生成する1種または2種以上の化合物および染毛用酸化染料を必須成分とし、遊離のアンモニアを添加しない第1剤および過酸化水素を必須成分とする第2剤からなる2剤形であって、第1剤および第2剤混合時のpHが4～8であることを特徴とする染毛剤。

【請求項2】 該化合物が水中で解離して HCO_3^- を生成する化合物である請求項(1)記載の染毛剤。

【請求項3】 該化合物が NaHCO_3 、 NH_4HCO_3 、 KHCO_3 、 Na_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ および K_2CO_3 より成る群から選択される請求項(2)記載の染毛剤。

【請求項4】 該混合時のpHが6～8である請求項(1)～(3)いずれか1項記載の染毛剤。

2

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は染毛剤、さらに詳しくは低刺激性で、毛髪の損傷を抑制した、かつ染毛施術時間が短い染毛剤に関する。

発明の背景

従来から、必須成分として、第1剤に酸化染料や直接染料等の染毛用染料を含有し、第2剤に過酸化水素を含有する2剤形で、使用時に第1剤および第2剤を混合して毛髪に適用し、染料分子を毛髪内部に浸透させ、過酸化水素が発生する発生期の酸素で毛髪を脱色(ブリーチ)すると共に、酸化染料を用いる場合はそれを酸化重合させて発色させ、これにより毛髪を染毛する染毛剤が知られている。かかる染毛剤の第1剤には、一般に、毛髪を膨潤させて染料分子の毛髪内部への浸透を容易にし、か

10

つ、第2剤との混合時、過酸化水素からの発生期の酸素の発生を促進させるために、アンモニアや、モノー、ジーまたはトリアルカノールアミンのような、いわゆるアルカリ剤が配合され、それにより、染毛効果の発現向上が図られており、アルカリ剤のない場合、ブリーチ力や染料の発色がきわめて劣り、実用的でなくなるので、むしろ、このアルカリ剤は必須成分といえる。

しかしながら、アルカリ剤の配合は染毛剤の染毛機能を向上させるものの、他方では種々の問題を伴うものである。例えば、アルカリ剤の配合のため、第1剤および第2剤混合時において、通常pH \sim 11として使用されるので、該pH領域で存在する遊離アルカリによって皮膚等が刺激され、毛髪が損傷を受ける問題がある。また、アルカリ剤として、アンモニア配合されている場合はその刺激臭により不快感が生じ、また、モノー、ジーまたはトリエタノールアミンが配合されている場合はその揮発性のために使用後も毛髪に残留しやすい問題がある。加えて、従来の染毛剤では、染毛施術時間に20 \sim 40分と比較的長時間を要し、染毛に時間がかかりすぎるとい

発明の開示

発明者らはこのような事情に鑑み、前記の種々の問題を解消した染毛剤を得ようとして鋭意研究を重ねた。その結果、第1剤に染毛用染料、第2剤に過酸化水素を含有する2剤形の染毛剤において、第1剤に特定のイオンを生じる化合物を配合し、両剤の混合時のpHを4 \sim 8とすることにより、過酸化水素からの発生期の酸素の発生量を該イオンのない場合に比し、著しく増加させることができ、温和なpH域でブリーチ力、染毛性を高めることができることを見出し、本発明を完成するにいたった。

すなわち、本発明は水中で解離して HCO_3^- 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PQ^- 、 HSO_4^- 、 HSiO_3^- または HBO_3^- を生成する1種または2種以上の化合物および1種もしくは2種以上の染毛用酸化染料を必須染料とし、遊離のアンモニアを添加しない第1剤と、過酸化水素を必須成分とする第2剤からなる2剤形であって、第1剤および第2剤混合時のpHが4 \sim 8であることを特徴とする染毛剤を提供するものである。本発明の染毛剤においては、pH4 \sim 8とすることにより、毛髪の損傷や人体への刺激が緩和され、一方前記イオンの作用により、単に過酸化水素を用いた場合よりも、発生期の酸素の量を多くでき、毛髪の染毛力を高めることができる。

かくして、本発明においては、第1剤に必須成分として、該イオンを生成する化合物および染毛用染料を配合する。

用いる該イオンを生成する化合物（以下、イオン生成化合物という）の例としては、 HCO_3^- を生成するものとして例えば、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 K_2CO_3 、 KHCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ および NH_4HCO_3 等より成る群から選択される化合物、 HPQ^{2-} または H_2PO_4^- を生成するものとして例えば、 Na_3P

Q_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 K_3PO_4 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ および $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 等より成る群から選択される化合物、 HSO_4^- を生成するものとして例えば、 Na_2SO_4 、 NaHSO_4 、 K_2SO_4 、 KHSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ および NH_4HSO_4 等より成る群から選択される化合物、 HSiO_3^- を生成するものとして例えば、 Na_2SiO_3 、 NaHSiO_3 、 $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 K_2SiO_3 、 $\text{K}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}_4\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 KHSiO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 NH_4HSiO_3 および $(\text{NH}_4)_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 等より成る群から選択される化合物、および HBO_3^- を生成するものとして例えば、 NaBO_3 、 NaHBO_3 、 KBO_3 、 KHBO_3 、 NH_4BO_3 および NH_4HBO_3 等より成る群から選択される化合物が挙げられ、これらは単独でも、適宜2種以上組み合わせてもよい。

染毛用酸化染料としては、酸化染料前駆体、酸化染料カップラー等、通常、染毛に用いられる染料を単独で、あるいは、適宜、2種以上を組合せて用いることができる。これらの例としては、5-アミノオルトクレゾール、3,3'-イミノジフェノール、塩酸2,4-ジアミノフェノール、塩酸トルエン-2,5-ジアミン、塩酸パラフェニレンジアミン、塩酸N-フェニルパラフェニレンジアミン、塩酸メタフェニレンジアミン、オルトアミノフェノール、カテコール、レゾルシン、酢酸N-フェニルパラフェニレンジアミン、2,6-ジアミノピリジン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、ジフェニルアミン、トルエン-2,5-ジアミン、トルエン-3,4-ジアミン、 α -ナフトール、パラアミノフェニルスルファミン酸、パラアミノフェノール、パラフェニレンジアミン、パラメチルアミノフェノール、ピクラミン酸、ピクラミン酸ナトリウム、ピクリン酸、N,N'-ビス(4-アミノフェニル)-2,5-ジアミン-1,4-キノンジイミン、ハイドロキノン、ピロガロール、N-フェニルパラフェニレンジアミン、フロログルシン、ヘマテイン、没食子酸、メタアミノフェノール、メタフェニレンジアミン、硫酸5-アミノオルトクレゾール、硫酸オルトアミノフェノール、硫酸オルトクロルパラフェニレンジアミン、硫酸4,4'-ジアミノジフェニルアミン、硫酸トルエン-2,5-ジアミン、硫酸パラアミノフェノール、硫酸パラフェニレンジアミン、硫酸パラメチルアミノフェノール、硫酸メタアミノフェノール、硫酸メタフェニレンジアミン、塩酸2,4-ジアミノフェノキシエタノール、5-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-2-メチルフェノールが挙げられる。

該イオン生成化合物は配合効果の観点から、第1剤全量に基づいて0.1 \sim 30%（重量%、以下同じ）、好ましくは、1 \sim 20%の割合で配合する。また、染毛用染料は、用いる個々の染料に応じ、従来品と同程度の量で配合でき、一般に、第1剤全量に基づいて、0.001 \sim 10%程度の割合で用いられる。

本発明の染毛剤の第2剤には必須成分として過酸化水素を配合する。過酸化水素は染毛効果上、第2剤全量に基

ついて、一般に、0.1～6%、好ましくは、1～6%の割合で配合する。

また、本発明においては、第1剤と第2剤の混合時のイオン生成化合物と過酸化水素のモル比が1/20～20/1、好ましくは、1/5～5/1となるようにすることが望ましく、この範囲外ではブリーチ力が低下して過酸化水素単独のレベルに近似し、染毛効果が低下する。

さらに、本発明においては、第1剤と第2剤の混合時のpHが4～8、好ましくは、6～8となるようにする。これ以外のpH範囲では、ブリーチ力、染毛力が低下し、加えて、pH8を超えると遊離アルカリが存在して毛髪の損傷が起こり、一方、pH未満では酸性が強く不適当である。このpH範囲の実現のため、要すれば、第1剤および/または第2剤に、クエン酸、リン酸、塩酸、アンモニア、水酸化ナトリウム、モノエタノールアミン等の如きpH調整剤を適量配合する。

本発明の染毛剤は常法に従って、所望の配合成分を処方して製造することができ、シャンプータイプ、トリートメントタイプ、プレトリートメントタイプなどの種々の形態のものとすることができ、例えば、第1剤が粉末で第2剤が水溶液、第1剤が非水ゲルで第2剤が水溶液などでき、その他所望により種々の成分を加えて乳液、クリーム、ペーストなどの剤形とすることもできる。必須成分以外の成分は特に限定されるものではなく、各種の可溶化剤、乳化剤、溶剤、湿潤剤、金属封鎖剤、起泡剤、起泡助剤、油脂、ワックス、炭化水素、脂肪酸、アルコール、多価アルコール、エステル油、香料等を適宜組合せて配合することができる。

本発明の染毛剤は従来の染毛剤と同様な方法で用いることができ、例えば両剤を所定の割合で混合し、頭髮に均一に塗布し、約15分間放置し、次いでお湯ですすぎ、シャンプーし、乾燥する。

発明の効果

以下に本発明の効果について説明する。

[1] ブリーチ力

添付図面の第1図および第2図は、過酸化水素単独の場合、並びに過酸化水素およびイオン生成化合物共存下の場合におけるpHとブリーチ力との関係を示すグラフである。

イオン生成化合物としては、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 NH_4HCO_3 、 Na_2HPO_4 、 NaHSO_4 、 NaHSiO_3 および NaHBO_3 を選択し、過酸化水素単独の場合も含め各々の場合、pH調整剤（リン酸またはモノエタノールアミン）を適量加えて所望の各pHに調整し、ブリーチ試験液として用いた。いずれの場合にも、ブリーチ試験液における濃度は、過酸化水素について0.89モル/l、各イオン生成化合物については0.59モル/lとした。ブリーチ処理は、浴比をブリーチ試験液：毛髪（日本人化学的未処理毛）＝50g：1gとし、 $26 \pm 1^\circ\text{C}$ にて30分間行った。ブリーチ力の指標としては、分光光度色差計を用いて未処理の日本人白髪およ

び日本人黒髪並びにブリーチ処理後の毛髪について対応する明度を求め、次式に従って計算した脱色率（%）を採用した。

$$\text{脱色率}(\%) = \frac{100(z-y)}{x-y}$$

x:日本人白髪の対応する明度

y:日本人黒髪の対応する明度

z:ブリーチ処理毛の対応する明度

10 第1図および第2図のグラフから明らかな如く、pH4～8における各イオン生成化合物存在下のブリーチ力は同pH範囲における単独の過酸化水素のブリーチ力よりもはるかに大であり、またpH6～8における Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 NH_4HCO_3 または NaHBO_3 存在下のブリーチ力はpH9～11における増大した過酸化水素単独の場合（従来のアルカリ剤配合染毛剤に相当）のブリーチ力よりも大である。かくして、該イオンの存在する系は従来の染毛剤のごときアルカリ剤配合下の過酸化水素の系よりもブリーチ力に優れたものであることがわかる。

20 [2] 毛髪の損傷試験A

以下に示す配合比で処方したブリーチ試験液を用い、以下に示す処理方法に従って毛髪を処理して、毛髪の損傷評価テストを行った。

<ブリーチ試験液>

成分	A液	B液
過酸化水素水（35%）	8.6重量%	8.6重量%
アンモニア水（28%）	6.0	—
リン酸	—	0.06
炭酸水素アンモニウム	—	4.6
精製水	85.4	86.74

30 A液は従来品に対応するものであってpHは10.5、B液は本発明に対応するものであってpHは7.2である。

<処理方法>

浴比：ブリーチ試験液50g：毛髪（日本人化学的未処理毛）1g

ブリーチ処理条件：

毛髪を $26 \pm 1^\circ\text{C}$ の水またはブリーチ試験液に30分間浸漬する。次いで水ですすぎ、乾燥する。以上の操作を3回繰り返す。

40 <蛋白溶出量分析>

前記ブリーチ処理過程での各ブリーチ浸漬液および水ですすいだ洗液を全て集め、水を蒸発させて分析用試料とする。この試料を用い、高速液体クロマトグラフィーにて蛋白溶出量を定量する。

結果を第3図のグラフに示す。

第3図のグラフにより明らかな如く、本発明のB液でも毛髪を処理した場合は、従来品のA液で処理した場合に比し、蛋白溶出量がかなり少なく、従って使用による毛髪の損傷度が小さいことがわかる。

50 [3] 染毛性および毛髪損傷試験B

a) 試験液

以下の処方に従い、リン酸および/またはモノエタノールアミンで適宜pHを4、5、6、7、8、9、10および11に調整し、本発明の2剤形染毛剤の両剤混合時に相当する試験液を調製した。

<試験液処方>

成 分	重量%
パラフェニレンジアミン	0.10
カテコール	0.10
EDTA・2ナトリウム	0.10
無水亜硫酸ナトリウム	0.10
プロピレングリコール	6.00
炭酸水素アンモニウム	9.30
過酸化水素水(35%)	17.10
リン酸またはモノエタノールアミン	適量
精製水	67.20

このとき炭酸水素アンモニウムの濃度は1.18モル/l、過酸化水素の濃度は1.76モル/lであり、混合モル比は $\text{NH}_4\text{HCO}_3:\text{H}_2\text{O}_2=2:3$ である。同様に、イオン生成化合物 *

*として NH_4HCO_3 の代りに各々 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 NH_4HSO_4 、 NH_4HSiO_3 または NH_4HBO_4 を用い、イオン生成化合物および過酸化水素の濃度、従って混合モル比を前記と同じくした各試験液を調製した。また、イオン生成化合物を加えない以外は全く同様にして対照試験液を調製した。

b) 染毛性試験

日本人白髪(化学的未処理毛)を毛髪:試験液=1g:6gの浴比にて前記各試験液に浸漬し、10分間放置し、SLS10%水溶液で洗浄し、50°Cで1時間乾燥した。この毛髪試料を H_2O_2 (対照)pH9における毛髪試料を基準として、肉眼一対比較にて別記評価基準に従い、染毛性を評価した。

c) 毛髪の損傷試験

b)に記載した浸漬ないし乾燥の操作を5回くり返し、操作後の毛髪試料を H_2O_2 (対照)pH9における毛髪試料を基準として、各毛髪試料の表面状態を走査型電子顕微鏡にて観察し、別記評価基準に従い、損傷の度合を評価した。

結果を第1表に示す。

第1表 pHと染毛性および毛髪の損傷との関係

pH		11	10	9	8	7	6	5	4
染毛性	H_2O_2 (対照)	◎	◎	○	△	×	×	×	×
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{HCO}_3$	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
	$\text{H}_2\text{O}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	◎	◎	◎	○	○	○	△	△
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{HSO}_4$	◎	◎	◎	◎	○	○	△	△
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{HSiO}_3$	◎	◎	◎	○	○	○	△	△
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{HBO}_4$	○	◎	◎	◎	◎	○	○	△
毛髪の損傷	H_2O_2 (対照)	×	×	×	△	○	○	○	○
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{HCO}_3$	×	△	○	○	○	○	○	○
	$\text{H}_2\text{O}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	×	△	△	○	○	○	○	○
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{HSO}_4$	×	△	△	○	○	○	○	○
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{HSiO}_3$	×	△	△	○	○	○	○	○
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{HBO}_4$	×	△	○	○	○	○	○	○

<評価基準> ◎…非常に染まりが良い、全く傷んでいない

○…染まりが良い、ほとんど傷んでいない

△…染まりがやや悪い、やや傷んでいる

×…染まりが悪い、傷んでいる

第1表において、対照におけるpH9~11の場合が従来のアルカリ剤配合染毛剤に対応し、その他におけるpH4~8の場合が本発明の染毛剤に対応するものである。表より明らかな如く、染毛性については、本発明の染毛剤は従来の染毛剤とほぼ同等の染毛性を有している。一方、毛髪の損傷については、本発明の染毛剤の方が格段に優れている。従って、本発明の染毛剤は、従来のアルカリ剤配合染毛剤の良好な染毛性をそのまま維持しつつ、従

来のアルカリ剤配合染毛剤で見られた毛髪の損傷を無くすることができる。

さらに、pH4~8、好ましくはpH6~8とすることにより遊離アルカリがほとんど存在しないので皮膚等への刺激も大いに緩和される。

加えて、後記実施例にも記載する如く、本発明の染毛剤は施術時間が10~15分と短かく、従来のものより、短時間で染毛が行なえる。

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

実施例1

次の処方に従い、常法により、第1剤が粉末、第2剤が水溶液である本発明の2剤形染毛剤を得た。

<第1剤処方>

成 分	重量%
炭酸水素アンモニウム	91.5
塩酸パラフェニレンジアミン	2.5
没食子酸	2.5
硫酸メタアミノフェノール	2.5
塩酸メタフェニレンジアミン	1.0

<第2剤処方>

成 分	重量%
過酸化水素水(35%)	16.5
リン酸	適量
精製水	83.5

この2剤形染毛剤を使用するには、例えば第1剤：第2剤=5:100の割合で混合する(混合時のpH7.0)。これを頭髮に均一に塗布し、約15分間放置後、お湯ですすぐ。次いで、シャンプーし、乾燥して好適な染毛が達成される。

実施例2

次の処方に従い、常法により、第1剤が非水ゲル、第2剤が水溶液である本発明の2剤形染毛剤を得た。

<第1剤処方>

成 分	重量%
パラフェニレンジアミン	0.05
N-フェニルパラフェニレンジアミン	0.02
パラアミノフェノール	0.02
レゾルシン	0.05*30.

*プロピレングリコール	10.0
N-メチル-2-ピロリドン	2.0
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	5.0
塩化ジステアリルジメチルアンモニウム	1.0
スクワラン	15.0
流動パラフィン	56.86
イソプロピルパルミテート	5.0
リン酸水素ナトリウム	5.0

<第2剤処方>

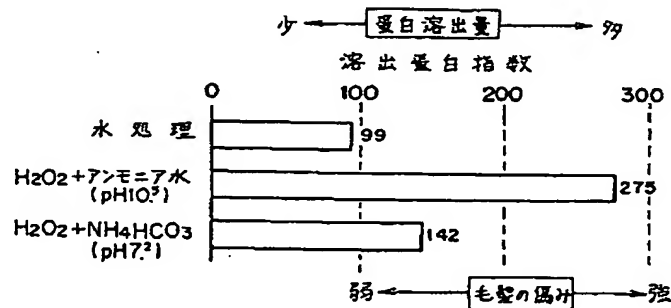
成 分	重量%
過酸化水素水(35%)	15.0
ポリオキシエチレン(8)ノニルフェニルエーテル	10.0
ポリオキシエチレン(40)セチルエーテル	2.0
セトステアリルアルコール	0.5
ステアリン酸ポリエチレングリコール	2.0
モノステアリン酸ポリオキシエチレン(20)ソルビタン	5.0
EDTA・2ナトリウム	0.2
精製水	65.3
クエン酸	適量

この2剤形染毛剤を使用するには、例えば第1剤：第2剤=1:1の割合で混合する混合時のpH7.1)。これを頭髮に均一に塗布し、約10分間放置後、お湯ですすぐ。次いで、シャンプーし、乾燥して好適な染毛が達成される。

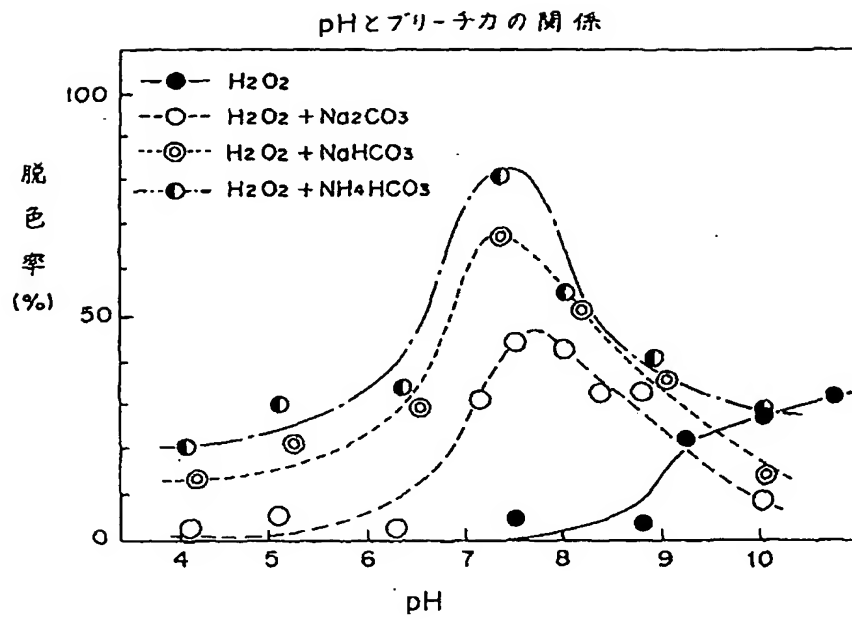
【図面の簡単な説明】

第1図および第2図は、過酸化水素単独の場合、並びに過酸化水素およびイオン生成化合物共存下の場合におけるpHとブリーチ力との関係を示すグラフである。第3図は蛋白溶出量の比較結果を示すグラフである。

【第3図】



【第1図】



【第2図】

